

**RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN**

Patent Number: JP5216232  
Publication date: 1993-08-27  
Inventor(s): KOBAYASHI TOMOKO; others: 02  
Applicant(s):: FUJITSU LTD  
Requested Patent: JP5216232  
Application Number: JP19920017983 19920204  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F7/038 ; G03F7/004 ; G03F7/028 ; G03F7/075 ; G03F7/26 ; H01L21/027 ; H01L21/302  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:**To put the resist superior in resolution and dry etching resistance to practical use.  
**CONSTITUTION:**The resist composition is prepared by adding silica sol to the resist comprising an alkali-soluble resin and alkoxy-methylmelamine and an acid generator, and this resist is used for the upper layer resist of 2-layer structure, the upper layer pattern is formed by selective exposure to ultraviolet rays and alkali development, and this pattern is transferred to the lower layer resist by dry etching through the mask of the upper layer resist pattern.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

bD

MELAMINE CONTAINING Bilayer

Si Lica Sol - Not Nanoparticle

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-216232

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/038	505			
7/004	501			
	503			
7/028				
7/075	501			

審査請求 未請求 請求項の数3 (全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-17983	(71)出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月4日	(72)発明者	小林 倫子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	福山 俊一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	大倉 嘉之 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74)代理人	弁理士 井桁 貞一

(54)【発明の名称】レジスト組成物とレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 レジスト組成物とレジストパターンの形成方法に関し、解像性と耐ドライエッチング性に優れたレジストを実用化することを目的とする。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチルメラミンと酸発生剤とよりなるレジストにシリカゾルを添加してレジスト組成物を作り、このレジストを二層構造の上層レジストとして使用し、紫外線の選択露光を行って後、アルカリ現像を施して上層レジストパターンを作り、この上層レジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、このパターンを下層レジストに転写することを特徴としてレジストパターンの形成方法を構成する。

(2)

特開平5-216232

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチルメラミンと酸発生剤とよりなるレジストに、シリカゾルを添加してなることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 前記シリカゾルの添加量が5～50重量%、好ましくは10～40重量%であることを特徴とする請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 請求項1記載のレジストを二層構造の上層レジストとして使用し、紫外線の選択露光を行って後、アルカリ現像を施して上層レジストパターンを作り、該上層レジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、該パターンを下層レジストに転写することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は解像性と耐ドライエッチング性に優れたレジスト組成物とレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】 大量の情報を高速に処理する必要から情報処理装置は小型化と大容量化が進められており、この装置の主体を構成する半導体装置は大容量化が進んでLSIやVLSIが実用化されているが、更に集積化が進んでULSIの開発が進められている。

【0003】 ここで、集積化は主として単位素子の小形化により行われているために電極や配線は益々微細化しており、最小線幅としてサブミクロン(Sub-micron)が使用されている。

【0004】 また、集積化に伴い、配線の交叉(クロスオーバー)が不可避であり、そのために集積回路の形成が行われている基板面には微細な段差が数多く存在しており、この微細な段差は配線の多層化が進行するに従って益々顕著になっている。

【0005】 さて、集積回路の形成は薄膜形成技術、写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)、イオン注入技術などが使用されているが、微細パターンの形成には薄膜形成技術と写真蝕刻技術が使用されている。

【0006】 すなわち、被処理基板上に形成してある薄膜上にスピンコート法などによりレジストを被覆し、投影露光を行って微細パターンを選択露光し、レジストがポジ型の場合は露光部が現像液に可溶性となり、一方、ネガ型の場合は不溶性となるのを利用してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行うことにより微細パターンが作られている。

【0007】 然し、段差を伴う被処理基板に対してはこの方法で微細パターンを形成することは不可能であり、この段差の影響を無くして微細パターンを形成する方法として二層レジスト法が用いられている。

【0008】 本発明は二層構造の上層レジストに関するものである。

【0009】

【従来の技術】 二層構造レジスト法は凹凸を伴う被処理基板上にフェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂よりなる下層レジストを1～5 $\mu$ mの厚さに塗布して段差を平坦化した後、この上に上層レジストを0.1～1 $\mu$ m程度と薄く塗布するものである。

【0010】 そして、投影露光などの方法により選択的露光と現像とを行って上層レジストをパターンニングした後、このレジストパターンをマスクとして下層レジストを酸素(O<sub>2</sub>)プラズマによりドライエッチングを行い、レジストパターンを形成している。

【0011】 かかる二層構造レジスト法は従来の単層レジスト法に較べると、上層レジストを格段に薄く形成できるために、高い解像性を実現することができる。そのためには上層レジストがO<sub>2</sub>プラズマに対して十分な耐性を備えていることが必要であり、この観点からシリコン系の樹脂または珪素(Si)含有の有機樹脂などが検討されている。

【0012】 例えば、ポリ-p-クロロメチルフェニルフェニルシロキサン、ポリアリルシルセスキオキサン、ポリビニルシルセスキオキサンなどが該当する。然し、これらの有機珪素重合体(シリコン)レジストは露光後の現像に有機溶媒を使用することから膨潤が避けられず、そのために解像性が低下し、サブミクロン(Sub-micron)パターンを安定して形成できないと云う問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 ULSIやVLSIの開発には凹凸のある基板上に微細パターンを形成するため、二層構造レジストの使用が不可欠であるが、従来の上層レジストは現像に有機溶媒を使用するため膨潤による解像性の低下が避けられない。

【0014】 そこで、この問題の解決が課題である。

【0015】

【課題を解決するための手段】 上記の課題はアルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチルメラミンと酸発生剤とよりなるレジストにシリカゾルを添加してレジスト組成物を作り、このレジストを二層構造の上層レジストとして使用し、紫外線の選択露光を行って後、アルカリ現像を施して上層レジストパターンを作り、この上層レジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、このパターンを下層レジストに転写することを特徴としてレジストパターンの形成方法を構成することにより解決することができる。

【0016】

【作用】 化学増幅型レジストは組成物中に酸発生剤を含んでおり、電離放射線の照射により酸発生剤から生じた少量のプロトン酸(H<sup>+</sup>)による触媒作用により、架橋または分解反応を生じるため感度が高い。

【0017】 また、基材樹脂としてアルカリ可溶性樹脂を使用するため、アルカリ現像が可能となり、膨潤が生

(3)

特開平5-216232

3

しないために解像性が高い。然し、大部分の化学増幅型レジストは珪素原子を含まないために、プラズマ耐性がなく、上層レジストとしては使用できない。

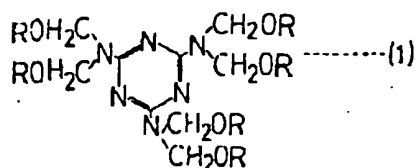
【0018】また、珪素原子を含むものもあるが、極めて性能が不安定で実際には使用できないと云う問題があった。然し、発明者等はアルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチルメラミンと酸発生剤とよりなるレジストがアルカリ現像が可能なネガ型のレジストであることから、このレジストにシロキサン結合をもつシリカゾルを加えてレジスト組成物を作り、このレジストを二層構造の上層レジストとして使用するものである。

【0019】すなわち、フェノールノボラック或いはクレゾールノボラックのようなノボラック樹脂或いはポリビニルフェノールのようなアルカリ可溶性樹脂と、オニウム塩、ニトロベンジルエステル、スルホン酸エステルのような酸発生剤と、架橋剤であり一般式(1)で示されるアルコキシメラミンとからなる化学増幅型レジストは公知である。

【0020】例えば、特開昭63-231442(IBM), J. Nakamura 他 J. Photopolymer Science and Technology Vol. 4, No. 1 P. 83 (1991) など

【0021】

【化1】



【0022】但し、Rは炭素数が1～5のアルキル基すなわち、光照射により酸発生剤から発生するプロトン酸(H<sup>+</sup>)を反応開始剤とし、アルカリ可溶性樹脂のOH基とアルコキシメラミンのアルコキシ基とが結合してアルコールとなって脱離することから、アルカリ可溶性樹脂をアルカリ水溶液に溶けにくくしている。

【0023】本発明はこのレジストにシロキサン結合(Si-O)をもつシリカゾル(コロイド状シリカ)を添加してドライエッチング耐性をもたせるものである。然し、シリカゾルはアルカリ不溶性のために多量の添加はレジストの解像性を低下させる。

【0024】そこで、シリカゾルの添加量を5～重量50%、好ましくは10～40重量%に抑えるものである。ここで、添加量が5重量%以下では、プラズマ耐性の向上には効果がなく、また50重量%以上の添加は解像性を低下させる。

【0025】

【実施例】

実施例1：(0<sub>1</sub>プラズマ耐性の評価)

ポリビニルフェノール . . . . . 0.6 g

メトキシメチルメラミン . . . . . 0.2 g

10

30

40

50

トリス(トリクロロメチル)トリアジン . . . 0.1 g  
シリカゾル(高純度品) . . . . . 0.1 g  
(10重量%)

を5gのメチルイソブチルケトン(略称MIBK)溶解した後、0.2 μmのメンブレンフィルタで濾過してレジストを作った。

【0026】このレジストをSiウエハ上にスピンコート法を用いて1 μmの厚さになるように塗布し、80℃で20分間乾燥(プリベーク)した。また、比較としてフェノールノボラック系レジストMP-1300(シブレイ社製)を同様に1 μmの厚さになるように塗布した後、200℃で1時間乾燥(プリベーク)した。

【0027】この二種類のウエハをドライエッチング装置にセットし、0.20 W/cm<sup>2</sup>の条件で0<sub>1</sub>プラズマによりドライエッチングを行い、膜厚の経時変化を測定した。その結果、本発明を適用したレジストはMP-1300に較べ約40倍のドライエッチング耐性をもっていることが判った。

実施例2：Siウエハ上にスピンコート法を用いてフェノールノボラック系レジストMP-1300を2 μmの厚さになるように塗布し、200℃で1時間乾燥して下層レジストを形成した。

【0028】次に、この上に実施例1で形成したレジストを同様な方法で0.3 μmの厚さとなるように塗布し、80℃で20分間に亘って乾燥した。次に、マスクを介してi線(波長356nm)を60 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で照射して露光させた後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(略称TMAH)の2.4%水溶液で30秒現像し、水で30秒間に亘って洗浄した。

【0029】このようにして得られたレジストパターンを走査電子顕微鏡(略称SEM)で観察したところ0.4 μmのライン・アンド・スペースを解像することができた。次に、このSiウエハをドライエッチング装置にセットし、出力0.20 W/cm<sup>2</sup>の条件で0<sub>1</sub>プラズマにより15分に亘ってドライエッチングを行い上層パターンを下層に転写した。

【0030】このレジストパターンをSEMで観察したところ0.4 μmのライン・アンド・スペースを解像しており、また、アンダーカットも無かった。

比較例1：実施例1においてシリカゾルの添加量を60重量%とした以外は全く同様にしてレジストを作った。

【0031】このレジストを上層レジストとして使用し、実施例2と同様な条件で上層レジストパターンを形成した後、0<sub>1</sub>プラズマによりドライエッチングを行い上層パターンを下層に転写した。

【0032】このようにして得られたレジストパターンをSEMで観察したところ、非露光部分に現像残が発生しており、0.4 μmのライン・アンド・スペースを解像できなかった。

【0033】

( 4 )

特開平5-216232

5

6

【発明の効果】本発明の実施により感度、解像性に優れ、また、プラズマ耐性のよい二層構造上層用ネガ型レ

ジストを実用化することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
7/26	511	7124-2H		
H01L 21/027				
21/302		H 7353-4H		
		7352-4H	H01L 21/30	361 S